

## Dispositif et Procédé d'analyse spectrophotométrique de fluides

La présente invention a pour objet un dispositif d'analyse spectrophotométrique de fluides et un procédé d'analyse mettant en œuvre un tel dispositif. Elle trouve plus particulièrement son utilisation dans le domaine des analyses de liquides, notamment pour connaître des concentrations de différents composants contenus dans ces liquides. Les liquides pouvant être analysés par ce type de dispositif sont, par exemple, des boissons alcoolisées ou non, ou des liquides issus de corps humains ou animaux tels que du sang. Les boissons alcoolisées ou non désignent en général les moûts de raisins destinés à la vinification, les moûts en fermentation et ou les vins. Par ce dispositif et avec ce procédé, on obtient un dosage quantitatif des composants contenus dans ces liquides. L'intérêt de l'invention est de permettre une analyse quantitative rapide et simple ainsi qu'une analyse qualitative du fluide analysé.

Dans l'état de la technique, on connaît notamment de l'enseignement du document EP-A-0 588 892, un procédé et un appareil de dosage spectrophotométrique des liquides aqueux, mettant en œuvre un interféromètre pour faire l'acquisition de spectres d'absorbance des fluides analysés. Un tel procédé permet de déterminer des concentrations de composants d'un liquide aqueux à analyser.

L'appareil de dosage met en œuvre un interféromètre pour obtenir un interférogramme, un interférogramme étant également appelé spectre d'absorbance. Le spectre d'absorbance correspond aux longueurs d'ondes émises par l'appareil au travers du liquide et non absorbées dans le liquide analysé. Généralement un tel appareil émet un spectre dans des longueurs d'ondes infrarouges. Pour doser des composants d'un liquide à tester, on compare un interférogramme du liquide à tester avec des interférogrammes obtenus, avec le même appareil, à partir de liquides connus comportant notamment des concentrations connues en chacun de ces composants.

Pour déterminer des concentrations de  $x$  composants d'un liquide à tester, on prend en compte au moins  $x$  longueurs d'onde d'un spectre d'absorbance obtenu avec ce liquide. On obtient ainsi un système d'équations polynomiales de au moins  $x$  équations à  $x$  inconnues à résoudre. En effet, on peut exprimer pour chaque longueur d'onde, l'absorbance

comme étant la somme des absorbances dues, pour cette longueur d'onde, à chacun des composants. Les absorbances liées à chacun des composants sont pondérées par des coefficients de corrélation spécifiques pour chacune des longueurs d'ondes et chacun des composants.

5 Ces coefficients de corrélation sont préférentiellement déterminés par régressions linéaires multiples à partir de spectres d'absorbance obtenus sur des liquides connus, de référence, dont des concentrations en différents composants sont connues. Ces différents composants sont préalablement dosés par l'intermédiaire de méthodes de dosage tierces, par exemple des méthodes de titrage chimique traditionnelles. Ces coefficients de corrélation peuvent être également appelés des critères spectroscopiques.

Dans l'état de la technique, concernant le dosage quantitatif des vins, des moûts en fermentation, et des moûts de raisins, aucune technique d'analyse n'a été développée et notamment aucun composants à analyser.

15 dans ces liquides n'a fait l'objet d'une détermination de coefficients de corrélations, ou critères spectroscopiques propres à permettre de déterminer ensuite par analyse directe d'un interférogramme, des concentrations réelles de ces composants dans les vins, et ou les moûts en fermentation, et ou les moûts de raisins.

20 Cet état de la technique pose un problème car il est long de mettre au point ces critères spectroscopiques, et qu'il n'est pas possible de les déterminer pour tous les constituants chimiques connus, sans faire un choix pré-déterminé.

L'intérêt de l'invention est de proposer un dispositif comportant un

25 spectrophotomètre émettant dans l'infrarouge pour doser de manière automatique et rapide des constituants chimiques importants pour évaluer de manière quantitative et qualitative des vins, et ou des moûts en fermentation, et ou des moûts de raisins. Un autre intérêt de l'invention est de proposer un dispositif dans lequel ces critères spectroscopiques sont déterminés au préalable, par exemple lors de la fabrication du dispositif. Ainsi le dispositif est immédiatement prêt à être utilisé et fournit immédiatement, et fournit immédiatement sans autres analyses préalables, un résultat concernant des concentrations en différents composants des liquides analysés.

En effet, l'invention a pour objet un dispositif d'analyse de liquide comportant

- un moyen mécanique pour prélever un échantillon d'un liquide à analyser et un moyen pour le conduire devant

- un moyen d'analyse spectrophotométrique du dispositif, ce moyen d'analyse émettant de préférence un spectre de lumière dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté dans une cellule d'analyse de ce moyen d'analyse,

- un moyen de mesure d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié à

- un moyen de traitement mathématique, ce moyen comportant une mémoire dans laquelle sont enregistrés des critères spectroscopiques, et comportant un moyen de calcul pour corrélérer les critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants,

caractérisé en ce que

les critères spectroscopiques mémorisés permettent de déterminer automatiquement des concentrations de composants spécifiques du vin et/ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par exemple:

- concentration en acide gluconique révélant la présence d'un premier agent microbiologique, et ou

- concentration en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un deuxième agent microbiologique, et ou

- concentration en acide acétique et ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un troisième agent microbiologique, et ou

- concentration en acide lactique révélant la présence d'un quatrième agent microbiologique.

Parallèlement, l'invention a également pour objet un procédé d'analyse spectrophotométrique d'un liquide comportant les étapes suivantes:

- on prélève (4, 6) un échantillon d'un liquide à analyser (2), et

on le conduit (7, 8, 9, 10, 11, 12) dans une cellule d'analyse (5) d'un moyen d'analyse spectrophotométrique (14),

- on émet (15) un spectre continu avec le moyen d'analyse dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté,

- on mesure (16) un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon

- on corrèle au moyen d'un moyen de traitement mathématique (22) des critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants de ce liquide à analyser,

5 caractérisé en ce que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer automatiquement au moins des concentrations de composants spécifiques du vin et/ ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par

10 exemple:

- concentration en acide gluconique révélant la présence d'un premier agent microbiologique, et/ou
- concentration en acétaldéhyde et/ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un deuxième agent microbiologique, et/ou

15

- concentration en acide acétique et/ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un troisième agent microbiologique, et/ou
- concentration en acide lactique révélant la présence d'un quatrième agent microbiologique.

Dit différemment, l'invention concerne un dispositif d'analyse de liquide

20 comportant

- un moyen mécanique pour prélever un échantillon d'un liquide à analyser et un moyen pour le conduire devant
- un moyen d'analyse spectrophotométrique du dispositif, ce moyen d'analyse émettant de préférence un spectre de lumière dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté dans une cellule d'analyse de ce moyen d'analyse,
- un moyen de mesure d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié à
- un moyen de traitement mathématique, ce moyen comportant une

25

- mémoire dans laquelle sont enregistrés des critères spectroscopiques, et comportant un moyen de calcul pour corrélérer les critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants,

30 caractérisé en ce que

35 les critères spectroscopiques mémorisés permettent de déterminer

automatiquement des concentrations de composants spécifiques du vin et/ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par exemple:

- concentration d'un composant révélant la présence de *Botrytis cinerea*, et ou
- 5 - concentration d'un composant révélant la présence de levures, et ou
- concentration d'un composant révélant la présence de bactéries acétiques, et ou
- concentration d'un composant révélant la présence de bactéries 10 lactiques.

Et l'invention concerne aussi un dispositif d'analyse spectrophotométrique d'un fluide comportant un premier spectrophotomètre, le premier spectrophotomètre comportant une première source de lumière et un premier détecteur disposés de part et d'autre d'un premier banc de test, la 15 première source de lumière émettant dans une première gamme de longueurs d'onde en direction du premier banc de test, caractérisé en ce qu'il comporte un deuxième spectrophotomètre comportant une deuxième source de lumière et un deuxième détecteur disposés de part et d'autre d'un deuxième banc de test, la deuxième source de lumière émettant dans une 20 deuxième gamme de longueurs d'onde en direction de ce deuxième banc de test.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen de la figure qui l'accompagne. Celle-ci n'est présentée qu'à titre indicatif et nullement limitatif de l'invention. Les figures montrent :

- 25 - Figure 1 : un mode de réalisation du dispositif d'analyse spectrophotométrique selon l'invention.

La figure 1 présente un dispositif 1 selon l'invention. Le dispositif 1 sert à analyser un fluide 2. Le fluide 2 est préférentiellement un liquide. Dans un exemple préféré, on utilise le dispositif 1 pour doser des liquides 2 tels 30 que ces liquides 2 sont préférentiellement des liquides aqueux alcoolisés, notamment du vin ou des moûts de raisin, et ou des moûts de raisins en fermentation.

Dans ce cas, comme représenté, le liquide 2 est contenu dans un réservoir 3. Ce réservoir 3 peut par exemple contenir uniquement un 35 échantillon du liquide 2 à analyser. Dans ce cas, le réservoir 3 présente un

volume intérieur faible. Le réservoir 3 peut par exemple être disposé sur un dispositif d'alimentation pouvant recevoir plusieurs réservoirs tels que 3. Le dispositif d'alimentation dessert le dispositif 1, et est par exemple rotatif.

Le dispositif 1 comporte un circuit d'alimentation 4 d'un banc de test 5 du dispositif 1. Le banc de test 5 correspond à une zone au niveau de laquelle l'analyse du fluide 2 est réalisée. Dans un mode de réalisation particulier, le circuit d'alimentation 4 comporte une pipette ou aiguille de prélèvement 6, pouvant être plongée dans le réservoir 3. Cette pipette 6 est reliée par l'intermédiaire d'un premier tube 7 à une chambre 8. Dans une variante optimisée, le dispositif 1 comporte un moyen de filtrage disposé entre le réservoir 3 et la chambre 8.

Dans la chambre 8 il est possible de créer une dépression momentanément de manière à faire venir le fluide 2 dans cette chambre 8, par l'intermédiaire d'un moyen de pompage. Dans un mode de réalisation préféré, la chambre 8 correspond à une cavité intérieure d'une seringue munie d'un piston 9. Le déplacement du piston 9 permet alors de créer momentanément des dépressions dans la chambre 8. Dans une variante, pour créer une dépression permettant de mettre le fluide 2 en mouvement, on utilise une pompe péristaltique.

Ensuite, le fluide 2 stocké dans la chambre 8 est envoyé par le biais d'un deuxième tube 10, et éventuellement d'une vanne trois voies 11 en direction du banc de test 5.

Dans ce mode de réalisation, la vanne trois voies 11 comporte une première entrée reliée au premier tube 7, une deuxième entrée reliée au deuxième tube 10 et une troisième sortie reliée au troisième tube 12, ce troisième tube 12 reliant précisément la vanne trois voies 11 au banc de test 5.

Ainsi par le biais du circuit d'alimentation 4, un flux continu et régulier du fluide à analyser 2 est créé au niveau du banc de test 5. Par ailleurs, le circuit d'alimentation 4 peut également comporter un dispositif de régulation de la température du fluide 2 par effet Peltier. Dans un exemple préféré, on immobilise momentanément une fraction de ce fluide à analyser 2 dans le banc de test 5. Pour bloquer le fluide 2 dans le banc de test 5, le tube 12 comporte par exemple deux électrovannes 13 disposées de part et d'autre du banc de test 5. Le flux étant régulier, dans le cas où la fermeture des deux

électrovannes 13 étant simultanée, une fraction de fluide 2 est donc bloquée dans le banc de test 5. Les surpressions internes sont de ce fait limitées. En effet, le flux est laminaire lorsque les deux électrovannes 13 sont fermées. Ainsi, lorsque le liquide 2 est analysé, il ne présente pas de mouvements 5 microscopiques au niveau du banc de test 5.

Pour effectuer ces analyses, le dispositif 1 comporte un premier moyen d'analyse spectrophotométrique, ou spectrophotomètre 14. Le premier spectrophotomètre 14 est disposé en vis-à-vis du banc de test 5. Notamment il comporte une première source de lumière 15 émettant en 10 direction d'un premier moyen de mesure 16. Ce moyen de mesure 16 est un détecteur 16 disposé en vis-à-vis de l'émetteur 15 de manière à ce qu'un flux de lumière 17 émis par la source 15 traverse une cellule d'analyse du banc de test 5. Cette première source de lumière 15 émet un spectre continu, préférentiellement dans une première gamme de longueurs d'onde. Par 15 conséquent, le banc de test 5 est réalisé avec une épaisseur et dans un matériau spécifiquement adaptés aux longueurs d'onde émises par la source 15. De même, les caractéristiques techniques du premier détecteur 16 sont adaptées.

Le premier spectrophotomètre 14 est un interféromètre de type 20 MICHELSON à transformée de Fourier permettant d'obtenir des spectres continus d'absorbance pour des longueurs d'onde comprises dans la zone infrarouge et plus particulièrement dans les zones proche infrarouge et moyenne infrarouge, soit dans les gammes comprises entre 1,5 micron et 2,5 microns, et respectivement comprises entre 2,5 microns et 20 microns.

25 Dans ce cas, la première source 15 est par exemple un halogène ou un filament chauffé. Et le premier détecteur 16 est alors réalisé en silicium ou DTGS.

Ces longueurs d'onde moyenne infrarouge et proche infrarouge permettent notamment de déterminer les dosages des composants suivants : 30 les alcools, les protéines, l'éthanol, le SO<sub>2</sub> total, le CO<sub>2</sub>, le mannitol, l'arabitol, le glycérol, le butanediol, le sorbitol, le méthyl-3-Butanol-1, l'acétate d'éthyle, l'acétaldéhyde, le mésoinositol, l'azote  $\alpha$  aminé, l'azote ammoniacal, les sucres, les sucres réducteurs, les sucres totaux, le glucose, le fructose, les acides totaux, les acides volatiles, les acides organiques, l'acide tartrique, 35 l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide malique, l'acide gluconique, et les

BREVET FRANÇAIS

ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, pour évaluer le pH, et par ailleurs d'évaluer l'extrait sec, la densité, le degré Brix, la masse volumique et ou encore la stabilité tartrique du liquide analysé).

De manière générale, les longueurs d'onde moyenne infrarouge 5 permettent notamment de déterminer les dosages des composants organiques. En effet, pour des longueurs d'ondes moyenne infrarouge et ou proche infrarouge, on obtient des résultats fiables, reproductibles et significatifs à partir de solutions liquides connues comportant au moins une concentration connue d'un des composants cités ci-dessus. Donc, lorsqu'on 10 analyse un liquide tel que 2, en considérant les absorbances obtenues pour différentes longueurs d'onde spécifiques, on peut déduire mathématiquement les concentrations en ces différents composants.

Dans une variante, le dispositif 1 comporte de plus un deuxième 15 spectrophotomètre 18. Le deuxième spectrophotomètre 18 comporte une deuxième source de lumière 19 et un deuxième détecteur 20. Le deuxième spectrophotomètre 18 est alors disposé en vis-à-vis d'un deuxième banc de test 105. Dans ce cas, la deuxième source de lumière 19 et le deuxième détecteur 20 sont disposés de part et d'autre du banc de test 105, de telle 20 sorte qu'un flux de lumière 21 émis par la source 19 traverse le banc de test 105. Le banc de test 105 comporte de préférence deux électrovannes 113 de part et d'autre pour bloquer le fluide lors de l'analyse.

Ce deuxième spectrophotomètre 18 émet préférentiellement de la lumière dans une deuxième gamme de longueurs d'onde. A cet effet, 25 l'épaisseur et les matériaux constituants le banc de test 105 sont également spécifiquement adaptés aux longueurs d'onde émises par la deuxième source 19. De même, les caractéristiques techniques du deuxième détecteur 20 sont spécifiquement adaptées aux longueurs d'onde émises par la deuxième source 19.

Cette variante présente l'avantage de ne pas générer de perte de 30 temps, ni de nécessiter un double échantillonnage, ni une double manutention des échantillons, ni de risquer des erreurs entre les échantillons. De plus cette méthode est plus rapide, et cette double analyse spectrophotométrique permet d'obtenir une plus grande précision des 35 dosages effectués pour les différents composants analysés dans le liquide 2.

Dans une variante préférée, le deuxième spectrophotomètre 18 permet de balayer un spectre plus large de longueurs d'onde de manière à obtenir un spectre d'absorbance pour des longueurs d'onde comprises dans une gamme préférentiellement distincte de la première gamme de longueurs d'onde. Le deuxième spectrophotomètre 18 permet d'obtenir des spectres d'absorbance pour des longueurs d'onde comprises dans la zone des ultraviolets et du visible. Il permet de balayer un spectre de longueurs d'onde compris dans une gamme comprise entre 0,1 micron et 1 micron.

La deuxième source 19 est par exemple une lampe à deutérium, ou à tungstène, et alors le deuxième détecteur 20 est une barrette de diodes ou des détecteurs CCD.

Les longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible permettent notamment de déterminer les dosages des composants suivants : les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, les acides, les acides totaux, les acides volatiles, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide gluconique, l'acide sorbique, les polyphénols, les tannins, les protéines, le SO<sub>2</sub> libre, le SO<sub>2</sub> total, les anthocyanes, les nitrates, l'oxygène dissous, les composants volatiles. Ainsi on obtient notamment une plus grande précision de dosage des différents composants acides, des polyphénols totaux, des anthocyanes, de l'acide tartrique, du SO<sub>2</sub> libre, du SO<sub>2</sub> total, et de l'acide sorbique présents dans le fluide 2 à analyser.

La largeur du spectre d'émission de longueurs d'onde couvert par le premier spectrophotomètre 14 et le deuxième spectrophotomètre 18 est de conjointement 0,1 micron à 25 microns.

Dans l'ensemble, ces dosages et mesures présentent un intérêt pour évaluer des caractères qualitatifs des liquides testés 2 tels que le vin ou les moûts de raisins, ou encore les moûts en fermentation. Par exemple, pour un vin ces dosages peuvent être réalisés à différents stades de son élaboration. Par exemple, on effectue un contrôle de maturité des raisins avant cueillette. On évalue un niveau de contamination par des bactéries de type pourritures du liquide analysé 2 au moment de la vendange, et ou au cours de la fermentation du jus de raisins. Enfin le moût en fermentation, et le vin en fin de fermentation lors de sa mise sur le marché, sont contrôlés régulièrement. Ils permettent globalement d'effectuer un contrôle de maturité et de suivre le potentiel du produit final.

Dans l'invention, on prévoit notamment de se servir des spectres d'absorbances fournis par le premier spectrophotomètre 14 et éventuellement fournis par le deuxième spectrophotomètre 18 pour évaluer des concentrations en différents composants susceptibles de révéler la 5 présence de certaines bactéries ou levures.

Par exemple, à partir de la concentration en acide gluconique, on essaie de révéler la présence d'un premier agent microbiologique dans le liquide 2. Ce premier agent microbiologique étant *Botrytis cinerea*, il peut aussi être révélé par des concentrations en mannitol, et ou en sorbitol 10 présentes dans ce liquide 2.

A partir des concentrations en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle, on essaie de révéler la présence d'un deuxième agent microbiologique dans le liquide 2. Ce deuxième agent microbiologique étant des levures, il peut aussi être révélé par des concentrations en arabitol, 2,3-butanediol, méthyl- 15 3-butanol-1,glycérol et ou acétate d'isoamyle présentes dans ce liquide 2.

A partir des concentrations en acide acétique et ou en acétate d'éthyle, on essaie de révéler la présence d'un troisième agent microbiologique dans le liquide 2. Ce troisième agent microbiologique étant des bactéries acétiques, il peut aussi être révélé par une concentration en 20 2,3-butanediol présentes dans ce liquide 2.

A partir de la concentration en acide lactique, on essaie de révéler la présence d'un quatrième agent microbiologique dans le liquide 2. Ce quatrième agent microbiologique étant des bactéries lactiques, il peut aussi être révélé par des concentrations en mannitol et ou 2,3-butanediol 25 présentes dans ce liquide 2.

Parmi les bactéries, on cherche notamment à révéler au moins l'une des espèces microbiologiques suivantes dans le liquide analysé 2: *Botrytis cinerea*, bactéries lactiques, et ou bactéries acétiques.

30 Par exemple, pour révéler la présence de *Botrytis cinerea*, on considère la concentration en acide gluconique présente dans le liquide 2. Dans un perfectionnement, on peut également révéler cette présence de *Botrytis cinerea* par la considération des concentrations en mannitol, et ou en sorbitol.

35 De même, pour révéler la présence de levures, on considère les

concentrations en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle présentes dans le liquide 2. Dans un perfectionnement, on peut également révéler cette présence de levures par la considération des concentrations en arabitol, 2,3-butanediol, méthyl-3-butanol-1,glycérol et ou acétate d'isoamyle.

5       Pour révéler la présence de bactéries acétiques, on considère les concentrations en acide acétique et ou en acétate d'éthyle présentes dans le liquide 2. Dans un perfectionnement, on peut également révéler cette présence de bactéries acétiques par la considération de la concentration en 2,3-butanediol.

10      Enfin pour révéler la présence de bactéries lactiques, on considère la concentration en acide lactique présente dans le liquide 2. Dans un perfectionnement, on peut également révéler cette présence de bactéries lactiques par la considération des concentrations en mannitol et ou 2,3-butanediol.

15      Par ailleurs, des caractéristiques recherchées et permises par ce type de spectrophotomètre, pour des évaluations quantitatives fines de liquides du type vin, moût de raisins, ou moûts en fermentation, sont aussi le degré alcoolique qui est fonction de la concentration en alcool, l'acidité totale, l'acidité volatile, l'intensité colorante, l'indice de Folin, le taux d'azote assimilable, et les concentrations en acide citrique, en acide ascorbique, en acétaldéhyde, en saccharose, et en ammoniac.

20      L'intérêt d'un dosage des différents sucres du liquide est de permettre la vérification que le jus de macération n'a pas fait l'objet d'un enrichissement illégal à partir d'un sucre externe aux grains de raisins initiaux.

25      De plus, l'intérêt de l'obtention des spectres dans l'ultraviolet et le visible est de permettre la réalisation de méthodes de référence officielles permettant de mesurer la densité optique (DO280), et donc la mesure de la couleur, à partir de par exemple deux ou trois longueurs d'onde (0,420 micron, 0,520 micron, 0,620 micron).

30      Dans un mode de réalisation préféré, les spectres d'absorbance mesurés par les détecteurs respectivement 16 et 20 sont préférentiellement traités par l'intermédiaire d'un moyen de traitement mathématique 22, de préférence disposé dans un ordinateur. Ce moyen de traitement mathématique 22 comporte un moyen de calcul pour corréler les valeurs d'absorbance lues par le détecteur 16 et éventuellement celles lues par le

35

détecteur 20, à des spectres d'absorbance de référence. Il recherche les meilleures coïncidences spectrales pour déterminer finement le dosage des différents composants.

Les spectres d'absorbances de référence ont été obtenus au cours 5 d'une étape préliminaire de calibration ou étalonnage et sont mémorisés dans une mémoire du moyen de traitement mathématique 22. De même les coefficients de corrélation de chaque couple spécifique (longueur d'onde; 10 composant) sont aussi mémorisés dans cette mémoire. Ils peuvent par exemple être stockés sous forme de matrice de données de calibration. En effet, l'ordinateur 22 comporte des données de calibration pour chacun des 15 composants pouvant être analysés à partir d'un interférogramme, de manière à pouvoir les doser dans les échantillons de liquide 2 à tester.

L'ordinateur 22 collecte tous les spectres obtenus par le spectrophotomètre 14 et ou le spectrophotomètre 18. A partir de l'ensemble 15 des résultats d'absorbance fournis et notamment pour des longueurs d'onde spécifiques, on établit le dosage des composants. Les méthodes mathématiques, par exemple de type PLS (Partial Least Squares) ou MLR, sont appliquées, de préférence simultanément, à cet ensemble de données 20 fournies par les spectres obtenus dans le proche et le moyen infrarouge, et ou les spectres obtenus dans l'ultraviolet et le visible.

L'ordinateur 22 comporte de préférence un écran pour rendre accessibles à un utilisateur disposé devant cet écran des résultats fournis 25 par cet ordinateur 22. Par exemple, cet ordinateur 22 peut être relié à un moyen d'impression 122 permettant d'éditer sous un format choisi les résultats fournis par l'ordinateur 22.

Enfin dès que les spectres de longueurs d'onde pouvant être émis par 30 chacune des deux sources de lumière 15 et 19 ont été parcourus, voire avant que le traitement mathématique soit terminé, on prévoit d'ouvrir les électrovannes 13 et 113 de manière à libérer le fluide 2 désormais analysé. Pour assurer la sortie du fluide 2, on peut prévoir de pousser plus encore le piston 9 de manière à pousser définitivement l'intégralité du liquide dans un tube de sortie 23. Mais dans une variante, on peut également prévoir que à une extrémité 24 de ce tube de sortie 23, une pompe aspirante soit prévue. 35 Dans un mode de réalisation préféré, le tube de sortie 23 débouche dans un

récipient de déchets 25. Le récipient de déchets 25 reçoit les différents échantillons analysés issus de fluides à analyser tels que 2.

Dans le cas où les spectrophotomètres sont disposés en série (Figure 1), il y a un unique tube de sortie 23. Alors que dans le cas où ils sont 5 disposés en parallèles (Figure 2), soit chaque banc de test est relié à son propre tube de sortie, chaque tube conduisant vers un récipient de déchets ; soit les deux tubes se rejoignent pour former une même extrémité 24.

Dans un mode de réalisation particulier, on prévoit que le dispositif d'analyse 1 comporte de plus une sonde 26 pour mesurer la conductivité du 10 fluide à analyser 2. Cette sonde 26 est préférentiellement également reliée à l'ordinateur 22. Les données obtenues par la sonde 26 permettent de déduire notamment le potentiel oxydoréducteur du fluide 2. Cette sonde 26 sert uniquement pour l'analyse de fluides 2 de type liquide.

15 Une autre exploitation des résultats fournis par les interféromètres 14 et éventuellement autre interféromètre 18 ou sonde 26, au sujet des concentrations en différents composants, notamment les concentration en composants révélant la présence de *Botrytis cinerea*, de bactéries lactiques, de bactéries acétiques et ou de levures, la valeur du pH, la couleur, le 20 potentiel oxydoréducteur l'intensité colorante, l'indice de Folin, et ou la densité du liquide analysé 2, l'ensemble de ces résultats formant un groupe de paramètres caractéristiques, consiste à créer un indice qualité.

Cet indice qualité est défini à partir du moyen de traitement mathématique 22, permettant d'une part de sélectionner les paramètres 25 devant être inclus dans cet indice qualité. D'autre part, le moyen de traitement mathématique 22 permet d'attribuer des barèmes de notes à chacun des paramètres sélectionnés, en laissant libre l'utilisateur de fixer les valeurs de ces notes, et ce de manière indépendante pour chaque paramètre.

30 Enfin après avoir permis une définition spécifique de cet indice qualité, le moyen de calcul applique automatiquement le barème de notes à chacun des paramètres sélectionnés, et utilise ensuite une règle de calcul prévue de l'indice qualité. Par exemple, cette règle est l'addition des notes obtenues par chacun des paramètres sélectionnés.

35 Ensuite, l'exploitation interprétative de l'indice qualité permet de

comparer rapidement et facilement les liquides analysés tels que 2 entre eux. Par exemple, on peut établir un indice qualité représentant le niveau de pourriture non désirée du vin, en tenant notamment compte des concentrations des composants révélant la présence de ces pourritures, à 5 savoir la présence de *Botrytis cinerea*, de bactéries lactiques, de bactéries acétiques et ou de levures. Cet indice de qualité significatif du taux de pourriture peut aussi être réalisé en attribuant à ces composants un barème de notes très discriminantes.

Par ailleurs, on peut créer tout type d'indice de qualité. Par exemple, 10 un autre indice consiste à considérer la couleur, les concentrations en polyphénols et en anthocyanes de manière à déterminer un indice de qualité commerciale du produit, et d'évaluer son potentiel. Ces paramètres sont principalement suivis au fur et à mesure de l'avancement du procédé d'élaboration du vin. Il permettent par exemple de connaître le savoir faire 15 mis en œuvre pendant le broyage des raisins, et de suivre l'évolution pendant la macération.

Dans le cas où le fluide à analyser 2 est un liquide sanguin d'origine humaine ou animale, on profite notamment des deux spectrophotomètres 14 et 18 pour doser les composants suivants : le glucose, le cholestérol, la créatine, les phosphatases, les transaminases GOT et GPT, l'urée, l'acide urique, les phospholipides, les protéines totales, HDL, LDL, les lipides totaux, les triglycérides et les gamma GT.

## REVENDICATIONS

1 – Dispositif (1) d'analyse de liquide (2) comportant

- un moyen mécanique pour prélever (4, 6) un échantillon d'un liquide

5 à analyser et un moyen pour le conduire (7, 8, 9, 10, 11, 12) devant

- un moyen d'analyse spectrophotométrique (14) du dispositif, ce moyen d'analyse émettant (15) de préférence un spectre de lumière dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté dans une cellule d'analyse (5) de ce moyen d'analyse,

10 - un moyen de mesure (16) d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié à

- un moyen de traitement mathématique (22), ce moyen comportant une mémoire dans laquelle sont enregistrés des critères spectroscopiques, et comportant un moyen de calcul pour corrélérer les critères spectroscopiques

15 et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants,

caractérisé en ce que

les critères spectroscopiques mémorisés permettent de déterminer automatiquement des concentrations de composants spécifiques du vin et/

20 ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par exemple:

- concentration en acide gluconique révélant la présence d'un premier agent microbiologique, et ou
- concentration en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un deuxième agent microbiologique, et ou

25 - concentration en acide acétique et ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un troisième agent microbiologique, et ou

- concentration en acide lactique révélant la présence d'un quatrième agent microbiologique.

2 – Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que le premier

30 agent microbiologique est *Botrytis cinerea*, et peut aussi être éventuellement révélée par des concentrations en mannitol, et ou en sorbitol présentes dans le liquide.

3 – Dispositif selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le deuxième agent microbiologique sont des levures, et peuvent aussi être éventuellement révélées par des concentrations en arabitol, 2,3-

butanediol, méthyl-3-butanol-1,glycérol et ou acétate d'isoamyle présentes dans le liquide.

4 – Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le troisième agent microbiologique sont les bactéries acétiques, et 5 peuvent aussi être éventuellement révélées par une concentration en 2,3-butanediol.

5 – Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le quatrième agent microbiologique sont les bactéries lactiques, et peuvent aussi être éventuellement révélées par des concentrations en 10 mannitol et ou 2,3-butanediol.

6 – Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il comporte un deuxième moyen d'analyse spectrophotométrique (18), ce deuxième moyen d'analyse émettant (19) de préférence un spectre de lumière dans le visible et l'ultraviolet au travers de l'échantillon présenté dans 15 deuxième banc de test (105), et comportant un deuxième moyen de mesure (20) d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié au moyen de traitement mathématique.

7 – Dispositif selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce 20 qu'il comporte des moyen pour créer un indice de qualité à partir des résultats du moyen de traitement mathématique.

8 – Dispositif selon la revendication 7 caractérisé en ce que le moyen pour créer l'indice de qualité comporte

25 - un moyen pour sélectionner les concentrations des composants à considérer dans cet indice, et  
- un moyen pour attribuer à chacune de ces concentration un barème de notes en fonction de la valeur de la concentration.

9 – Procédé d'analyse spectrophotométrique d'un liquide comportant les étapes suivantes:

30 - on prélève (4, 6) un échantillon d'un liquide à analyser (2), et  
- on le conduit (7, 8, 9, 10, 11, 12) dans une cellule d'analyse (5) d'un moyen d'analyse spectrophotométrique (14),  
- on émet (15) un spectre continu avec le moyen d'analyse dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté,  
35 - on mesure (16) un spectre d'absorbance obtenu après passage au

travers de l'échantillon

- on corrèle au moyen d'un moyen de traitement mathématique (22) des critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants de ce liquide à

5 analyser,

caractérisé en ce que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer automatiquement au moins des concentrations de composants spécifiques 10 du vin et/ ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par exemple:

- concentration en acide gluconique révélant la présence d'un premier agent microbiologique, et ou

- concentration en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle révélant la 15 présence d'un deuxième agent microbiologique, et ou

- concentration en acide acétique et ou en acétate d'éthyle révélant la présence d'un troisième agent microbiologique, et ou

- concentration en acide lactique révélant la présence d'un quatrième agent microbiologique.

20 10 – Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que

- on évacue le liquide analysé dans un récipients de déchets (25).

11 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 caractérisé en ce que

- on affiche sur un écran d'un ordinateur ou on imprime (122) les

25 concentrations des composants déterminées automatiquement.

12 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que

- on crée un indice de qualité à partir des résultats du moyen de traitement mathématique,

30 - on sélectionne à cet effet les concentrations des composants à considérer dans cet indice, et on attribue à chacune de ces concentration un barème de notes en fonction de la valeur de la concentration.

13 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisé en ce que

35 - on conduit l'échantillon dans une deuxième cellule d'analyse (105)

d'un deuxième moyen d'analyse spectrophotométrique (18),

- on émet (19) un spectre continu avec le moyen d'analyse dans l'ultraviolet et le visible au travers de l'échantillon présenté,
- on mesure (20) un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon

5 - on corrèle avec le moyen de traitement mathématique (22) des critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en différents composants de ce liquide à analyser.

10 14 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que le premier agent microbiologique est *Botrytis cinerea* et en ce que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer automatiquement des concentrations en mannitol, et ou en sorbitol présentes

15 dans le liquide pour le révéler.

15 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 14 caractérisé en ce que le deuxième agent microbiologique sont des levures, et en ce que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer

20 automatiquement des concentrations en arabitol, 2,3-butanediol, méthyl-3-butanol-1,glycérol et ou acétate d'isoamyle présentes dans le liquide pour les révéler.

16 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 15 caractérisé en ce que le troisième agent microbiologique sont les bactéries acétiques, et en ce

25 que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer automatiquement la concentration en 2,3-butanediol présente dans le liquide pour les révéler.

30 16 – Procédé selon l'une des revendications 9 à 16 caractérisé en ce que le quatrième agent microbiologique sont les bactéries lactiques, et en ce que

- on enregistre dans une mémoire du moyen de traitement mathématique, des critères spectroscopiques permettant de déterminer

35 automatiquement des concentrations en mannitol et ou 2,3-butanediol

présentes dans le liquide pour les révéler.

17 – Dispositif (1) d'analyse de liquide (2) comportant

- un moyen mécanique pour prélever (4, 6) un échantillon d'un liquide à analyser et un moyen pour le conduire (7, 8, 9, 10, 11, 12) devant

5 - un moyen d'analyse spectrophotométrique (14) du dispositif, ce moyen d'analyse émettant (15) de préférence un spectre de lumière dans l'infrarouge au travers de l'échantillon présenté dans une cellule d'analyse (5) de ce moyen d'analyse,

10 - un moyen de mesure (16) d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié à

- un moyen de traitement mathématique (22), ce moyen comportant une mémoire dans laquelle sont enregistrés des critères spectroscopiques, et comportant un moyen de calcul pour corréler les critères spectroscopiques et le spectre d'absorbance de manière à déterminer des concentrations en

15 différents composants,

caractérisé en ce que

les critères spectroscopiques mémorisés permettent de déterminer automatiquement des concentrations de composants spécifiques du vin et/ou des moûts de raisins, et/ou des moûts en fermentation, par exemple:

20 - concentration d'un composant révélant la présence de *Botrytis cinerea*, et ou

- concentration d'un composant révélant la présence de levures, et ou

25 - concentration d'un composant révélant la présence de bactéries acétiques, et ou

- concentration d'un composant révélant la présence de bactéries lactiques.

18 – Dispositif selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il comporte un deuxième moyen d'analyse spectrophotométrique (18), ce 30 deuxième moyen d'analyse émettant (19) de préférence un spectre de lumière dans le visible et l'ultraviolet au travers de l'échantillon présenté dans deuxième banc de test (105), et comportant un deuxième moyen de mesure (20) d'un spectre d'absorbance obtenu après passage au travers de l'échantillon, ce moyen de mesure étant relié au moyen de traitement 35 mathématique.

19 – Dispositif selon l'une des revendications 17 à 18 caractérisé en ce qu'il comporte des moyen pour créer un indice de qualité à partir des résultats du moyen de traitement mathématique.

20 – Dispositif selon la revendication 19 caractérisé en ce que le moyen pour créer l'indice de qualité comporte

- 5 - un moyen pour sélectionner les concentrations des composants à considérer dans cet indice, et
- un moyen pour attribuer à chacune de ces concentration un barème de notes en fonction de la valeur de la concentration.

10 21 – Dispositif selon l'une des revendications 17 à 20 caractérisé en ce que pour révéler la présence de *Botrytis cinerea*, on considère la concentration en acide gluconique présente dans le liquide, et éventuellement les concentrations en mannitol, et ou en sorbitol présentes.

15 22 – Dispositif selon l'une des revendications 17 à 21 caractérisé en ce que pour révéler la présence de levures, on considère les concentrations en acétaldéhyde et ou en acétate d'éthyle présentes dans le liquide, et éventuellement les concentrations en arabitol, 2,3-butanediol, méthyl-3-butanol-1, glycérol et ou acétate d'isoamyle présentes.

20 23 – Dispositif selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisé en ce que pour révéler la présence de bactéries acétiques, on considère les concentrations en acide acétique et ou en acétate d'éthyle présentes dans le liquide, et éventuellement la concentration en 2,3-butanediol.

25 24 – Dispositif selon l'une des revendications 17 à 23 caractérisé en ce que pour révéler la présence de bactéries lactiques, on considère la concentration en acide lactique présente dans le liquide, et éventuellement les concentrations en mannitol et ou 2,3-butanediol.

30 25 – Dispositif (1) d'analyse spectrophotométrique d'un fluide (2) comportant un premier spectrophotomètre (14), le premier spectrophotomètre comportant une première source de lumière (15) et un premier détecteur (16) disposés de part et d'autre d'un premier banc de test (5), la première source de lumière émettant dans une première gamme de longueurs d'onde en direction du premier banc de test, caractérisé en ce qu'il comporte un deuxième spectrophotomètre (18) comportant une deuxième source de lumière (19) et un deuxième détecteur (20) disposés de part et d'autre d'un deuxième banc de test (105), la deuxième source de lumière

35

émettant dans une deuxième gamme de longueurs d'onde en direction de ce deuxième banc de test.

25 – Dispositif selon la revendication 24 caractérisé en ce que la première gamme de longueurs d'onde correspond à une gamme de longueurs d'onde moyenne infrarouge et ou proche infrarouge.

26 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 25 caractérisé en ce que la deuxième gamme de longueur d'ondes correspond à une gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet ou du visible.

27 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 26 caractérisé en ce que la première source de lumière et la deuxième source de lumière peuvent présenter conjointement un spectre d'émission de longueurs d'onde compris entre 0,1 micromètres et 20 micromètres.

28 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 27 caractérisé en ce qu'il comporte une sonde (26) pour mesurer la conductivité du fluide.

29 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 28 caractérisé en ce qu'il comporte un moyen de traitement mathématique (22) pour traiter des valeurs d'absorbance fournies par les deux spectrophotomètres.

30 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 29 caractérisé en ce que les deux spectrophotomètres sont disposés en série.

31 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 30 caractérisé en ce que les deux spectrophotomètres sont disposés en parallèle.

32 – Dispositif selon l'une des revendications 24 à 31 caractérisé en ce que le liquide à analyser est un liquide aqueux alcoolique ou non, ou un liquide humain ou animal.